

# RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL FUNCTIONAL FILM, OPTICAL FUNCTIONAL FILM AND ANTIREFLECTION FILM

Patent number: JP2003107206

Publication date: 2003-04-09

Inventor: YOSHIHARA TOSHIO

Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

Classification:

- international: G02B1/11; C08J5/18; C08K7/04; C08L27/12; C08L83/04; G02B5/02

- european:

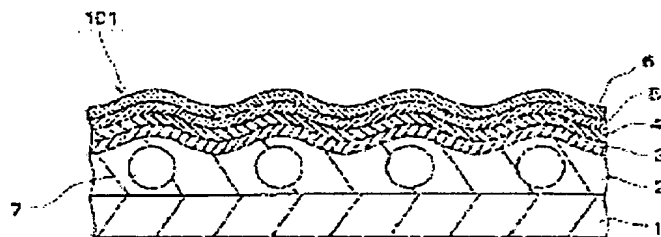
Application number: JP20010303458 20010928

Priority number(s): JP20010303458 20010928

## Abstract of JP2003107206

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition suitable to form a light transmitting layer which can constitute various kinds of optical functional films, particularly to form a low refractive index layer of an antireflection film and to provide an antireflection film having a low refractive index layer formed by using the above resin composition.

**SOLUTION:** The resin composition for an optical functional film comprises at least (1) acicular fine particles and (2) a binder system containing a binder component having the molecular structure containing fluorine and/or silicon. A low refractive index layer 5 of an antireflection film 101 is formed by a coating method using this resin composition.



(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-107206

(P 2003-107206 A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003. 4. 9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 1/11		C 0 8 J 5/18	C E U 2H042
C 0 8 J 5/18	C E U		C F H 2K009
	C F H	C 0 8 K 7/04	4F071
C 0 8 K 7/04		C 0 8 L 27/12	4J002
C 0 8 L 27/12		83/04	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L		(全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2001-303458 (P2001-303458)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大

日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人 (外1名)

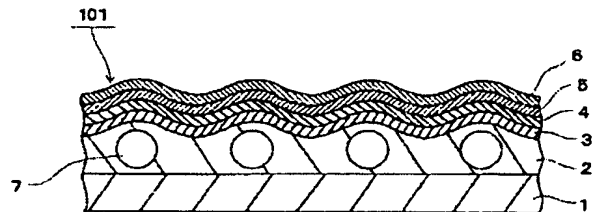
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学機能性膜用樹脂組成物、光学機能性膜及び反射防止膜

## (57) 【要約】

【課題】 各種光学機能性膜を構成し得る光透過層、特に反射防止膜の低屈折率層を形成するのに適した樹脂組成物を提供する。また、当該樹脂組成物を用いて低屈折率層を形成した反射防止膜を提供する。

【解決手段】 本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、少なくとも (1) 針状微粒子、及び、(2) フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなる。この樹脂組成物を用いる塗工法により、反射防止膜 101 の低屈折率層 5 を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、(1) 針状微粒子、及び、  
(2) フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなることを特徴とする、光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項 2】 前記針状微粒子が、直径 1～30 nm、長さ 30～500 nmであることを特徴とする、請求項 2 に記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項 3】 前記針状微粒子が、擬ベーマイト構造微粒子、及び、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子よりなる群から選ばれる微粒子であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項 4】 前記バインダー系が硬化反応性を有することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項 5】 前記バインダー系が、水素結合形成基を有する電離放射線硬化性のモノマー及び／又はオリゴマーを含有する電離放射線硬化型バインダー系であることを特徴とする、請求項 4 に記載の光学機能性膜用樹脂組成物。

【請求項 6】 光透過性を有する光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有する光透過層を 1 又は 2 以上有する多層構造の光学機能性膜であって、前記光透過層のうち少なくとも 1 層は、フッ素及び／又はケイ素を含有するバインダー中に針状微粒子を混合してなる針状微粒子含有層であることを特徴とする、光学機能性膜。

【請求項 7】 前記針状微粒子が、直径 1～30 nm、長さ 30～500 nmであることを特徴とする、請求項 6 に記載の光学機能性膜。

【請求項 8】 前記針状微粒子が、擬ベーマイト構造微粒子、及び、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子よりなる群から選ばれる微粒子であることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の光学機能性膜。

【請求項 9】 前記針状微粒子含有層のバインダーが架橋硬化していることを特徴とする、請求項 6 乃至 8 いずれかに記載の光学機能性膜。

【請求項 10】 前記針状微粒子含有層の微細空孔の細孔径が 1～300 nm の範囲に分布し、且つ、当該微細空孔の全細孔容積が前記針状微粒子含有層の体積の 10～80% を占めていることを特徴とする、請求項 6 乃至 9 いずれかに記載の光学機能性膜。

【請求項 11】 前記請求項 6～10 に記載の光学機能性膜からなる反射防止膜であって、前記光透過層からなる単層構造又は前記光透過層を 2 以上積層してなる多層構造を有し、そのうちの 1 層が前記針状微粒子含有層により形成された低屈折率層であることを特徴とする反射防止膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光透過性を有する

と共に屈折率を調節された光学薄膜を形成するための樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物を用いて所定の屈折率を有する光透過層を設けた光学機能性膜に関し、特に、反射防止膜の低屈折率層を形成するのに好適な樹脂組成物、及び、当該樹脂組成物を用いて低屈折率層を設けた反射防止膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイ (LCD) や陰極管表示装置 (CRT) 等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【0003】 透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなる現象が従来から知られており、このような現象を利用した反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けて視認性を向上させることが可能である。反射防止膜は、反射防止すべき物体又は透明基材フィルムの最表面に、当該被覆面よりも屈折率の小さい低屈折率層を設けた層構成、または、反射防止効果を更に良好にするために前記被覆面の上に中～高屈折率層を 1 乃至複数層設け、当該中～高屈折率層の上に最表面の屈折率を小さくするための低屈折率層を設けた層構成を有する。また、反射防止膜に十分な硬度を付与する目的で、被覆面の上に先ずハードコート进行、その上に中～高屈折率層や低屈折率層を設ける場合もある。

【0004】 このような反射防止膜の低屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD 法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0005】 気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の低屈折率層を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、低屈折率層の薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

【0006】 一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる低屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

【0007】 近年、優れた品質を有する低屈折率層の薄

膜を形成し得る塗布法として、フッ素含有の、若しくは、フッ素及びケイ素含有の紫外線硬化性樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成する方法が提案されている。この紫外線硬化性樹脂組成物中のフッ素及びケイ素含有量を増加させることで薄膜の屈折率を小さくすることが可能であるが、フッ素及びケイ素含有量の増加に伴い薄膜が柔らかくなり、製品として必要とされる膜強度が得られなくなる。膜強度との兼ね合いを考慮すると、現状では屈折率を1.38程度まで小さくするのが限界である。

【0008】反射防止膜は、低屈折率層の屈折率が低いほど優れた反射防止効果を実現できるが、従来の気相法及び塗布法では上記理由により、1.38以下の屈折率を得ることが非常に困難である。

【0009】特開平7-168006号公報及び特開平7-198904号公報には、反射防止したい表面に屈折率の低い超微粒子を一層だけ、すなわち超微粒子の粒子径と同じ程度の膜厚で、高密度に規則正しく配列させた細密充填塗膜を形成することによって、塗膜の表面に空気と超微粒子が混在している凹凸の最表面を形成し、最表面層の見かけの屈折率を空気の屈折率に近づけ、低屈折率の最表面を得ることが記載されている。しかし、球状粒子を細密充填することは非常に困難であり、また、塗膜内で乾燥中に溶剤対流が起きないように溶剤の蒸発速度を遅くする必要があり、乾燥時間が非常にかかる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、光透過性と所定の屈折率を有し、各種光学機能性膜を構成し得る光学薄膜を形成するために用いられる樹脂組成物を提供することにある。

【0011】また、本発明の第二の目的は、各種光学機能性膜を構成し得る光透過層のなかで相対的に屈折率の低い光透過層を形成するために用いられ、特に、反射防止膜の低屈折率層を形成するのに好適な樹脂組成物を提供することにある。

【0012】また、本発明の第三の目的は、上記樹脂組成物により形成された所定の屈折率を有する光透過層を有する各種光学機能性膜、特に、上記樹脂組成物により低屈折率層を形成した反射防止膜を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、少なくとも、(1)針状微粒子、及び、(2)フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなることを特徴としている。

【0014】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を被塗布面に塗布して光透過性を有する光学薄膜(針状微粒子含有層)を形成すると、当該光学薄膜内で針状微粒子が

積み重なった構造をとり、微細な空孔が多数形成される。この微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより、薄膜の見かけ上の屈折率を小さくすることができる。そして、フッ素及び／又はケイ素を含有する屈折率の低いバインダー成分を用いて形成した薄膜の屈折率を、微細空孔に入り込んだ空気の作用により、見かけ上さらに小さくするので、非常に小さい屈折率が得られる。

【0015】前記光学機能性膜用樹脂組成物に含有される針状微粒子のサイズは、直径1~30nm、長さ30~500nmの範囲にあることが好ましい。針状微粒子のサイズが小さすぎると適度なサイズの微細空孔を多数形成することが困難になり見かけ上の屈折率を下げる効果が弱くなり、針状微粒子のサイズが大きすぎると薄膜の透明性を損ない易い。

【0016】針状微粒子としては、擬ベーマイト構造微粒子、及び、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子よりなる群から選ばれる微粒子が好ましく用いられる。

【0017】前記光学機能性膜用樹脂組成物に含有されるバインダー系は硬化反応性を有していることが好ましい。バインダー系が電離放射線硬化性、熱硬化性、加水分解重縮合性等の何らかの反応形式の硬化性を有している場合には、光学薄膜に十分な膜強度を付与することができる。

【0018】本発明の好適な一態様において、光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー系としては、水素結合形成基を有する電離放射線硬化性のモノマー及び／又はオリゴマーを含有する電離放射線硬化型バインダー系を用いることができる。

【0019】水素結合形成基を有する電離放射線硬化性のモノマー及び／又はオリゴマーは、針状微粒子との親和性が高く、光学機能性膜用樹脂組成物中に針状微粒子を良好に分散性させることができる。

【0020】次に、本発明に係る光学機能性膜は、光透過性を有する光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有する光透過層を1又は2以上有する多層構造の光学機能性膜であって、前記光透過層のうち少なくとも1層は、フッ素及び／又はケイ素を含有するバインダー中に針状微粒子を混合してなる針状微粒子含有層であることを特徴としている。

【0021】上記本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物を何らかの光学的機能を付与したい物体又は支持体の表面に直接又は他の層を介して塗布し、乾燥させ、必要に応じて化学反応により硬化させると、光透過性を有し且つ屈折率の低い針状微粒子含有層を形成することができ、当該針状微粒子含有層単独で光学的機能を発揮する単層構造の、又は、当該針状微粒子含有層と他の層との相互作用で光学的機能を発揮する多層構造の光学機能性膜を形成することができる。

【0022】針状微粒子含有層は、微細空孔の細孔径が

1～300nmの範囲に分布し、且つ、当該微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10～80%を占めていることが好ましい。

【0023】細孔径分布の下限が1nm未満になると屈折率低下作用が弱くなり、細孔径分布の上限が300nm以上になると、針状微粒子含有層が白濁してくる。また、微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10%未満の場合には屈折率低下作用が弱くなり、一方、80%を超える場合には針状微粒子含有層の強度が極端に弱くなる。

【0024】好適な一態様において本発明に係る光学機能性膜は、前記針状微粒子含有層により形成された低屈折率層を有する反射防止膜として利用される。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、少なくとも、(1)針状微粒子、及び、(2)フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を含有するバインダー系からなり、必要に応じて、その他の成分を含んでいることもある。

【0026】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を被塗布面に塗布して光透過性を有する光学薄膜(針状微粒子含有層)を形成すると、当該光学薄膜内で針状微粒子が積み重なった構造をとり、微細な空孔が多数形成される。この微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより、薄膜の見かけ上の屈折率を小さくすることができる。

【0027】なお、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物により形成される光学薄膜(針状微粒子含有層)の屈折率は、針状微粒子、バインダー成分、及び、バインダー成分以外の成分それぞれの屈折率と量によって変動し、一定範囲のサイズの微細空孔の量によって見かけ上の屈折率が変動する。後述するように、微細空孔のサイズも重要であり、一定範囲のサイズの微細空孔は見かけ上の屈折率を小さくすることができるが、それより大きすぎても小さすぎても屈折率には影響を与えない。

【0028】針状微粒子としては、針状の構造を持ち、コロイド状に分散する微粒子が好ましく用いられる。この条件を満たす微粒子としては、擬ベーマイトの結晶成長により得られる針状構造又はこれと同等の針状構造を有する微粒子(擬ベーマイト構造微粒子)を例示することができる。擬ベーマイト構造微粒子には、擬ベーマイトの針状微粒子そのもの、及び、擬ベーマイト構造を有するアルミナ微粒子が含まれる。

【0029】ベーマイトは $AlO(OH)$ で表される化学構造を有するのに対して、擬ベーマイトは、ベーマイト( $AlO(OH)$ )の一部が水酸化アルミニウム(酸化アルミニウム三水和物)となってアモルファス化した化学構造を有する。

【0030】擬ベーマイト微粒子を調製する方法とし

ては、下記式1で表されるアルミニウム化合物、当該アルミニウム化合物から誘導されるオリゴマー、錯体、無機酸或いは有機酸の塩、及び、これらの2以上からなる混合物を加水分解する方法がある。

【0031】式1:  $AlR_n$

(上式において、残基Rは同一であっても異なっていてよく、ハロゲン、炭素数10以下、好ましくは炭素数4以下のアルキル、アルコキシル或いはアシルオキシ、又はヒドロキシルである。これらの基の全部又は一部がキレート配位子により置き換えられていてもよい。)

上記式1で表されるアルミニウム化合物の具体例としては、アルミニウム-sec-ブトキシド、アルミニウム-isobropoxyド等のアルミニウムアルコキシドが挙げられる。さらに、これらのアルミニウムアルコキシドと、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アルカノールアミン類、グリコール類、又は、それらの誘導体との錯体を例示することもできる。

【0032】上記アルミニウム化合物を適当な溶剤に溶解し、適量の水を加えて加水分解することにより、擬ベーマイト微粒子を得ることができる。加水分解のための溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及び、これらの2以上からなる混合物を挙げることができる。

【0033】加水分解のために添加する水の量は、アルミニウム化合物に含有される加水分解可能な基に対し等モル量程度とするのが好ましい。加水分解は、15～35℃、好ましくは22～28℃の温度で、5～30時間、好ましくは12～16時間攪拌して行う。加水分解には触媒を用いるのが好ましい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等の酸が好ましく、これらの酸を0.001～20.0N程度、好ましくは0.005～5.0N程度の水溶液に調製して用い、当該水溶液中の水分を加水分解用の水分として利用することができる。

【0034】一方、擬ベーマイト構造のアルミナ微粒子は、擬ベーマイト針状微粒子の焼成により得ることができるが、市販品(例えば、第一希元素工業(株)製ナノウイスキーAシリーズ、日産化学工業(株)製アルミナゾル等)として入手することもできる。

【0035】擬ベーマイト構造微粒子は、透明性及びバインダー成分との親和性の観点から、ゾル状で溶液となっているものを用いるのが好ましいが、粉末状のものを用いてもよい。

【0036】また、針状の構造を持ちコロイド状に分散し得る微粒子としては、シリカゾルが鎖状に結合した微粒子を用いることもでき、上述した擬ベーマイト構造微粒子と同等の効果が得られる。このような針状シリカゾル微粒子は、市販品(例えば、日産化学工業(株)製ス

ノーテックスーST等)として入手することもできる。

【0037】針状微粒子のサイズに関しては、当該針状微粒子が小さすぎると球状微粒子の形状に近づき適度なサイズの微細空孔を多数形成することが困難になる。一方、針状微粒子が大きすぎると薄膜の透明性を損なうことになる。従って針状微粒子としては、これらの不都合が生じないように適度なサイズのものを選択すべきであり、直径が1～30nm、長さが30～500nmの範囲のものを用いるのが好ましい。

【0038】光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー系(2)は、フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を必須成分として含有し、必要に応じて他のバインダー成分やバインダー成分以外の成分を含有していてもよい。すなわち本発明の光学機能性膜用樹脂組成物には、光学薄膜の屈折率を小さくするために、薄膜のマトリックス構造を構成するバインダー成分としてフッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分を用いるが、形成すべき薄膜に要求される物性に応じて、フッ素やケイ素を含有しない他のバインダー成分、及び、バインダー成分以外の成分を配合してもよい。バインダー成分以外の成分としては、例えば、電離放射線硬化のための光重合開始剤や、熱硬化のための硬化促進剤や、加水分解重縮合のための触媒のように、バインダー成分の硬化反応を補助する化合物を例示することができる。

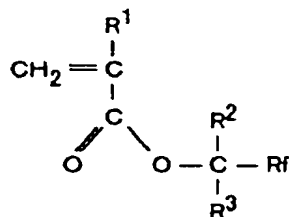
【0039】フッ素及び／又はケイ素を含有する分子構造を有するバインダー成分としては、フッ素及び／又はケイ素を含有し、バインダーとして機能し、且つ、光透過性を有する光学薄膜を形成できる化合物を広く用いることができる。

【0040】フッ素系バインダー成分として、具体的には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、4-フルオロエチレン-6-フルオロプロピレン共重合体、4-フルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4-フルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオリド、ポリビニリデンフルオリド、フルオロエチレン-炭化水素系ビニルエーテル共重合体、下記式2又は下記式3で表されるエチレン性不飽和結合を有するフッ素含有モノマーの単独又は共重合物を挙げることができる。

【0041】

【化1】

式2

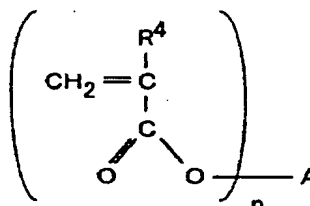


【0042】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。Rfは完全または部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリール基を表す。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基または上記Rfで定義される基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびRfはそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびRfの任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良い。)

【0043】

【化2】

式3



【0044】(式中、Aは完全または部分フッ素化されたn価の有機基を表す。R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。R<sup>4</sup>はフッ素原子以外の置換基を有していても良い。nは2乃至8の整数を表す。)

また、フッ素系バインダー成分としては、エポキシ、ポリウレタン、セルロース、フェノール、ポリイミド、シリコン等の各樹脂のフッ素変性品や、その他にも、旭硝子(株)製「サイトップ」等、市販品として入手可能なフッ素含有ポリマーを挙げることができる。

【0045】一方、ケイ素系バインダー成分として、具体的には、ポリジメチルシロキサン及びその誘導体、ポリシスセスキオキサン及びその誘導体、ポリシラザン及びその誘導体、ビニル基や(メタ)アクリロイル基等のα、β-エチレン性不飽和結合を有するシランカップリング剤を挙げることができる。

【0046】また、ケイ素系バインダー成分としては、ジメチルポリシロキサン構造を基本骨格に持ち、必要に応じて少なくとも一部が水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、クリシジル基、アミド基等を含有しているポリマーを挙げることができる。

【0047】光学薄膜に充分な膜強度を付与するために、光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー系(2)は、電離放射線硬化性、熱硬化性、加水分解重縮合性等の何らかの反応形式の硬化性を有しているのが好ましい。硬化反応性を有するバインダー系を調製するには、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ何らかの反応形式の硬化性を有するバインダー成分を用いるか、又は、フッ素及び／又はケイ素を含有するが硬化反応性を有しない第一のバインダー成分とフッ素及び／又はケイ素を

有しないが何らかの反応形式の硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせる。また、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ何らかの反応形式の硬化性を有する第一のバインダー成分に、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが前記第一のバインダー成分と同じ反応形式の硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせてもよい。

【0048】例えば、電離放射線硬化性のバインダー系を調製する場合には、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ電離放射線硬化性を有するバインダー成分を用いるか、又は、フッ素及び／又はケイ素を含有するが硬化反応性を何もない第一のバインダー成分と、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが電離放射線硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせる。又は、フッ素及び／又はケイ素を含有し且つ電離放射線硬化性を有する第一のバインダー成分と、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが電離放射線硬化性を有する第二のバインダー成分を組み合わせる。

【0049】ここで、フッ素及び／又はケイ素を含有しないが何らかの反応形式の硬化性を有するバインダー成分としては、反応形式の違いにより以下のような化合物を用いることができる。

【0050】フッ素及び／又はケイ素を含有しない電離放射線硬化性バインダー成分としては、エチレン性不飽和結合を有する単官能又は多官能のモノマー及びオリゴマーを例示することができ、より具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、或いは、これらのモノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。ここで「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

【0051】フッ素及び／又はケイ素を含有しない熱硬化性バインダー成分としては、エポキシ基を有する単官能又は多官能のモノマー、オリゴマー、エポキシ樹脂（ポリマー）を例示することができ、より具体的には、2官能乃至3官能のエポキシ基含有モノマーとしては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレング

リコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、2,3-ジグリシジルオキシスチレン、3,4-ジグリシジルオキシスチレン、2,4-ジグリシジルオキシスチレン、3,5-ジグリシジルオキシスチレン、2,6-ジグリシジルオキシスチレン、5-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、4-ビニルピロガロールトリグリシジルエーテル、ビニルフロログリシノールトリグリシジルエーテル、2,3-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3,4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2,4-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、3,5-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2,6-ジヒドロキシメチルスチレンジグリシジルエーテル、2,3,4-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテル、1,3,5-トリヒドロキシメチルスチレントリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0052】また、高分子量のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA含核ポリオール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、脂環式型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0053】フッ素及び／又はケイ素を含有しない加水分解重縮合性バインダー成分としては、チタネートカップリング剤を例示することができる。チタネートカップリング剤として具体的には、味の素（株）より市販されている、製品名ブレンアクトKR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、338X、KR-44、KR-9SA、KR-ET等を挙げることができ、更に、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドも挙げることができる。

【0054】以上に述べたような硬化反応性のバインダー成分は、フッ素及び／又はケイ素を含有しているか否かに係わらず、架橋反応によりネットワーク構造を形成

できる多官能重合性化合物であることが好ましい。

【0055】また、光学機能性膜用樹脂組成物中で針状微粒子を良好に分散性させるために、バインダー系に用いるバインダー成分は針状微粒子との親和性が高いことが好ましい。係る観点から、水酸基のように針状微粒子と水素結合を形成し得る官能基（水素結合形成基）を有するバインダー成分を用いると、当該バインダー成分がフッ素及び／又はケイ素を含有する或いは含有しないに係わらず、針状微粒子の分散性に寄与するので好ましい。

【0056】分子中に水酸基を有するバインダー成分としては、電離放射線硬化性を有するもののなかでは、ペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートであって分子中の水酸基の一部がエステル化されずに残っているもの、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート等を例示することができる。

【0057】水素結合形成基を有するバインダー成分としては、その他にも、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ペントン樹脂、ウレタン樹脂のような本質的に極性基を有する樹脂や、共重合法により水素結合形成基を含むモノマー類を導入した樹脂等を例示することができる。

【0058】何らかの硬化反応性を有するバインダー系を調製する場合には、反応形式に合わせて当該反応を補助する成分を必要に応じて配合してもよい。例えば、電離放射線硬化性のバインダー系を調製する場合には、通常は電離放射線硬化性のバインダー成分と共に光重合開始剤を配合する。また、熱硬化性のバインダー系を調製する場合には、通常は熱硬化性のバインダー成分と共に硬化促進剤を配合する。また、加水分解重縮合性のバインダー系を調製する場合には、通常は加水分解重縮合性のバインダー成分と共に加水分解触媒を配合する。

【0059】電離放射線硬化性のバインダー成分と共に用いられる光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノ類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。より具体的には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)

-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、及び、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンはイルガキュアー 184 (Irgacure 184) の商品名で日本チバガイギーから入手できる。

【0060】熱硬化性のバインダー成分と共に用いられる硬化促進剤としては、例えば、エポキシ樹脂を用いた場合には、多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸を例示できる。

【0061】多価カルボン酸無水物の具体例としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸などの脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノントテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテイト、グリセリントリトリメリテイトなどのエステル基含有酸無水物を挙げることができ、特に好ましくは、芳香族多価カルボン酸無水物を挙げることができる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

【0062】また、多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸、ベンゾフェノントテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0063】加水分解重縮合性のバインダー成分と共に用いられる加水分解触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸や、酢酸等の有機酸を例示できる。

【0064】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物の固形成分を溶解分散するための有機溶剤は特に制限されず、



種々のもの、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0065】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を調製するには、上記した各材料の中から、形成すべき光学薄膜に要求される性能及び硬化反応の形式に応じて材料を選択し、任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理すればよい。

【0066】光学機能性膜用樹脂組成物中の針状微粒子とバインダー成分の配合割合を変更すると、針状微粒子含有層内に形成される微細空孔の量及びサイズが変動して当該微細空孔による光学的影響が変動すると共に、針状微粒子及びバインダー成分の量が変動して当該各成分による光学的影響も変動するので、屈折率が変化する。従って、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物は、針状微粒子とバインダー成分の配合割合を変更することによって屈折率を調節することができる。

【0067】バインダー成分の総量は、針状微粒子 100 重量部に対して 5～70 重量部の範囲で調節するのが好ましい。バインダー成分が 5 重量部未満の場合には、薄膜から針状微粒子が脱落しやすく、逆に 70 重量部を超える場合には、微細空孔がほとんど埋まってしまい、薄膜内に入り込む空気の量が少なくなるので、屈折率を十分に低下させることができないおそれがある。

【0068】また、有機溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来さず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度の塗工液を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。塗工直前の状態では通常、液状のモノマー成分等を含めて溶剤以外の全ての配合材料を固形分として考えた時に、固形分濃度が 1～30 重量％程度となるように調節される。

【0069】光学機能性膜用樹脂組成物の好適な例としては、針状微粒子 (1) としては擬ベーマイト微粒子、擬ベーマイト構造を有するアルミナ微粒子、及び、平均一次粒子径が 10～20 nm のコロイダルシリカがコロイダルシリカが 5 個以上鎖状に連結した微粒子の中から選ばれる 1 種又は 2 種以上の微粒子を用い、フッ素及び／又はケイ素を分子構造中に含有するバインダー成分としてはポリフッ化ビニリデンを用い、電離放射線硬化性を付与するためのバインダー成分としてはペンタエリスリトールトリアクリレートのようなエチレン性不飽和結合を含有する多官能モノマー又はオリゴマーであって水酸基を残したものを用い、さらに、上記したような光重

合開始剤を用い、これらの各材料を溶剤に溶解、分散させた塗工液を挙げることができる。

【0070】上記例示の光学機能性膜用樹脂組成物は、フッ素及び／又はケイ素を分子構造中に含有するバインダー成分と共に、電離放射線硬化性の多官能モノマー又はオリゴマーを組み合わせるので、フッ素及び／又はケイ素の含有量を高くしてバインダー成分の屈折率を非常に小さくできると共に、電離放射線の照射により多官能モノマー又はオリゴマーを架橋結合させてマトリックス全体を硬化させ、実使用に耐え得る塗膜強度が得られる。

【0071】さらに、上記例示の光学機能性膜用樹脂組成物は、電離放射線硬化性の多官能モノマー又はオリゴマーとして水酸基を有するものを用いており、かかる多官能モノマー又はオリゴマーと擬ベーマイト微粒子、擬ベーマイト構造を有するアルミナ微粒子、又は、コロイダルシリカからなる針状微粒子との間に水素結合を形成するので、これらの針状微粒子を塗工液中に均一に分散させ、微細空孔が均一に分布した塗膜を形成することができる。

【0072】次に、上記光学機能性膜用樹脂組成物を用いて得られる本発明の光学機能性膜について説明する。

【0073】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を、何らかの光学的機能を付与したい物体又は支持体の表面に直接又は他の層を介して塗布し、乾燥させ、必要に応じて化学反応により硬化させると、光透過性を有し且つ屈折率の低い針状微粒子含有層を形成することができ、当該針状微粒子含有層単独で光学的機能を発揮する単層構造の、又は、当該針状微粒子含有層と他の層との相互作用で光学的機能を発揮する多層構造の光学機能性膜を形成することができる。

【0074】何らかの光学的機能を付与したい物体としては、例えば、ワープロ、コンピューター、テレビ等のディスプレイ、液晶表示素子に用いる偏光板、サングラスレンズ、度付きメガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車や電車等の窓ガラス等を例示することができる。

【0075】また、光学的機能を付与したい物体の表面に光学薄膜を直接形成することが困難な場合には、透明樹脂フィルムのような光透過性支持体の表面に光学機能性膜を形成して光学機能性を有するシート或いはユニットを作成し、光学的機能を付与したい物体の表面に配置することが可能である。光透過性支持体としては、例えば、ガラス板；アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等を使用できるが、特に一軸延伸

ポリエステルフィルムが透明性に優れ、且つ、光学的に異方性がないので、好適に用いられる。これらの支持体の厚みは、通常、 $8\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 程度である。

【0076】針状微粒子含有層は、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を適切な溶剤に溶解、分散して塗工液を調製し、当該塗工液をスピンコート法、ディップ法、スプレー法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキシ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の公知のコーティング方法で被塗布面上に塗布し、乾燥し、必要に応じて電離放射線照射、加熱、加水分解重縮合など適切な方法で硬化させることにより形成できる。本発明の光学機能性膜用樹脂組成物は、一般的な塗布法により被塗布面に塗工して光学薄膜を形成することができるので、気相法により光学薄膜を形成する場合と比べてコーティング雰囲気の影響、設備コスト面、大量生産性の面で有利である。しかも、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物は、通常のコーティングスピードで均一に塗布することができ、且つ、球状微粒子を用いる場合とは異なり急速乾燥により塗膜内で溶剤が対流しても微細空孔を問題なく形成できるので、生産スピードも速い。従って、光学薄膜の生産性に優れている。

【0077】このようにして形成された光学機能性膜は、光透過性を有する光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有する光透過層を1又は2以上有する多層構造を有しており、前記光透過層のうち少なくとも1層は、フッ素及び／又はケイ素を含有するバインダー中に針状微粒子を混合してなる針状微粒子含有層である。光学機能性膜用樹脂組成物のバインダー成分として硬化反応性を有する多官能化合物を用いた場合には、前記針状微粒子含有層のバインダーが架橋結合を生じて硬化しており、膜強度に優れているので好ましい。

【0078】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物により形成される針状微粒子含有層は、光学薄膜としては比較的低い屈折率を有し、具体的には、針状微粒子とバインダー成分の配合割合を変更することによって屈折率を、1.45又はそれ以下の所定値に調節することができる。塗布法により形成される光学薄膜の屈折率は、現状では1.38程度まで低下させるのが限界であったが、上記の針状微粒子含有層は、実用上要求される膜物性を確保しつつ、現状の限界よりも屈折率を低くすることが可能である。

【0079】針状微粒子含有層は、比較的屈折率の低いバインダー成分を用いて形成した薄膜のマトリックス内において針状微粒子が積み重なった構造をとり、この針状微粒子の堆積構造によって微細な空孔が多数形成され、この微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより当該針状微粒子含有層の見かけ上の屈折率が小さくなる。従って、針状微粒子含有層内に形成される微細空孔の量及びサイズによって当該微細空孔の光学的影響が変動すると、それに伴って針状微粒子含有層の見かけ

上の屈折率も変動する。

【0080】本発明においては、針状微粒子含有層に形成された微細空孔の細孔径が $1\sim300\text{nm}$ の範囲に分布し、且つ、当該微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10～80%を占めていることが好ましい。

【0081】細孔径分布の下限が $1\text{nm}$ 未満になると、サイズの小さすぎる細孔が多すぎて屈折率低下作用が弱くなり、見かけ上の屈折率を所望値にまで小さくすることができない場合がある。細孔径が小さすぎる微細空孔は、針状微粒子含有層内に見かけ上の屈折率を低下させるために必要な深さまで空気が入り込む構造を形成することができず、実質的には、針状微粒子含有層とこれに隣接する層との界面に空気が挟まった状態を生じさせるだけなので、見かけ上の屈折率の低下に寄与しない。一方、細孔径分布の上限が $300\text{nm}$ 以上になると、可視光の散乱が起これ針状微粒子含有層が白濁してくるので、実用上不都合な場合がある。

【0082】また、微細空孔の全細孔容積が針状微粒子含有層の体積の10%未満の場合には屈折率低下作用が弱くなり、一方、80%を超える場合には針状微粒子含有層の強度が極端に弱くなるため好ましくない。

【0083】針状微粒子含有層の厚さは、当該針状微粒子含有層の用途や他の層を組み合わせるか否かにより大きく異なるものではあるが、一般的には $50\sim150\text{nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $80\sim100\text{nm}$ の範囲内であることが特に好ましい。特に、反射防止膜の低屈折率層として利用する場合には、針状微粒子含有層の厚さを $50\text{nm}\sim3\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0084】本発明に係る光学機能性膜は、必要とする光学的機能を発揮できる限り、針状微粒子含有層ただ一層からなる単層構造であってもよい。例えば、反射防止膜を形成する場合には、反射防止機能を付与したい物体又は支持体の表面を、当該表面の屈折率よりも低い屈折率を有する針状微粒子含有層で被覆するだけで反射防止効果が得られる。

【0085】また、本発明に係る光学機能性膜が多層構造を有する場合には、針状微粒子含有層以外の層としては、光学機能性膜の用途により様々なものを任意の順序で積層することができる。例えば、反射防止膜を形成する場合には、反射防止機能を付与したい物体又は支持体の表面に、反射防止膜の表面硬度を高めるためのハードコート層を設け、その上に中屈折率層又は高屈折率層を1又は2以上設け、その上に低屈折率層として上記針状微粒子層を設け、さらに、その上に防汚層を設けることができる。

【0086】本発明の光学機能性膜用樹脂組成物により形成した針状微粒子含有層は、屈折率を非常に低くすることができるので、反射防止膜の低屈折率層を形成するのに好適に利用される。そこで、本発明の光学機能性膜

用樹脂組成物を用いて低屈折率層を形成した反射防止膜について、以下に説明する。

【0087】反射防止膜は、反射を防止したい物体又は支持体の表面に、当該表面の屈折率よりも屈折率の低い光透過層を一層だけ設けるか、又は、反射を防止したい物体又は支持体の表面に屈折率値の大小が交互に入れ替わるように且つ屈折率が最も小さい光透過層が最表面に位置するように2以上の光透過層を積層した構造をもつ。反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。なお、反射防止膜が単層構造の場合には、その唯一の光透過層を低屈折率層と考えることができる。

【0088】また、反射防止膜には高、中、低屈折率層に加えて、反射防止膜の表面硬度を高めるためのハードコート層、反射防止膜の表面に汚れを付きにくくする防汚層、或いは、その他の層を設けてもよい。反射防止膜を構成する高、中、低屈折率層及びその他の層は、被覆面の表示を視認できる程度の光透過性を有している必要がある。

【0089】図1は、本発明に係る光学機能性膜に属する反射防止膜の一例(101)である。反射防止膜101は、反射を防止したい物体又は光透過性支持体のいずれかである被塗布体1の表面に、アンチグレア性のハードコート層2、高屈折率層3、中屈折率層4、低屈折率層5、及び、防汚層6をこの順に積層してなる多層構造を有している。

【0090】反射を防止したい物体としては、例えば、既に述べたような各種の物品、すなわちワープロ、コンピューター、テレビ等のディスプレイ、液晶表示素子に用いる偏光板、サングラスレンズ、度付きメガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車や電車等の窓ガラス等を例示することができる。

【0091】また、光透過性支持体としては、やはり既に述べたような各種の板状又はフィルム状材料、すなわちガラス板；アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等を例示することができる。これらの板状又はフィルム状支持体の上に反射防止膜を設けて反射防止板又は反射防止フィルムを形成することができる。これらの反射防止部材は、ワープロ、コンピューター、テレビ等のディスプレイのような反射防止膜を直接形成するのが困難な物体の表面に設置することが可能である。

【0092】被塗布体1の表面に先ず設けられるアンチ

グレア性のハードコート層2は、電離放射線硬化型多官能(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーなどの十分な硬度が得られる透明性樹脂により形成された薄膜の内部に無機や有機のフィラー7を分散させた層である。このハードコート層2はマット状の表面凹凸を有し、透過光及び反射光を散乱させるので、表面硬度を向上させるハードコート層としての機能と表面のぎらつきを抑える防眩層(アンチグレア層)としての機能を発揮する。ハードコート層2は、透明性樹脂及びフィラーを溶解、分散した塗工液を被塗布体1の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて化学反応により硬化させることによって形成することができる。ハードコート層2の厚さは、通常、0.5nm~20μm程度とする。

【0093】アンチグレア性のハードコート層2の上に順次設けられる中屈折率層3及び高屈折率層4は、塗布法又は気相法により形成することができる。塗布法による場合には、例えば、ポリイミド、ポリN-ビニルカルバゾール、フェノール樹脂などの比較的屈折率の高い透明性樹脂及びチタニア、ジルコニア、酸化亜鉛などの比較的屈折率の高い透明微粒子を溶解、分散した塗工液を被塗布面に塗布、乾燥し、必要に応じて化学反応により硬化させることによって形成することができる。塗布法による場合には中乃至高屈折率層の厚さを、通常、50nm~300nm程度とする。また、気相法による場合には、例えば、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの比較的屈折率の高い材料からなる厚さ50nm~300nm程度の蒸着膜又はスパッタリング膜を、中乃至高屈折率層として形成する。中乃至高屈折率層の屈折率は、通常、1.65~2.3程度に調節される。

【0094】高屈折率層4の上に設けられる低屈折率層5は、本発明の光学機能性膜用樹脂組成物を用いて塗布法により形成した、50nm~3μm程度の厚さを有する針状微粒子含有層である。低屈折率層の屈折率は、通常、1.10~1.40程度に調節される。

【0095】低屈折率層5の上に設けられる防汚層6は、フッ素系防汚材料などを溶解、分散した塗工液を被塗布面に塗布、乾燥し、必要に応じて化学反応により硬化させることによって形成することができる。防汚層の厚さは、通常、5nm~50nm程度とする。

【0096】このようにして形成される多層型反射防止膜101は、優れた反射防止効果に加えて、表面のぎらつきを抑制するアンチグレア効果を発揮するので、非常に優れた視認性が得られる。

#### 【0097】

##### 【実施例】(実施例1)

##### (1) 擬ベーマイトの調製

フラスコ(攪拌羽及び温度計付き)に、イオン交換水900gとイソプロピルアルコール676gを仕込み、液温を80℃まで加熱した。攪拌しながらアルミニウムイ

10

20

30

40

50

ソプロボキシドを306g添加し、液温を80℃に保持して5時間加水分解反応を行った。次に、液温を95℃に昇温し、酢酸4.5gを添加した後、48時間50℃に保持して解こうした。その後、液量が900gになるまで濃縮して白色のゾルを得た。このゾルを乾燥して得られる固形物は、粉末X線回折によると擬ペーナイトであった。

【0098】また、このゾルをガラス板上に塗し、溶剤を乾燥させた後、電子顕微鏡観察により粒子径を測定したところ、平均で直径が10nm、長さが170nmの針状であった。

【0099】(2) コーティング液の調製

得られた乾燥ゾル1.0gを、フッ素含有バインダー成分を含有する溶液(商品名オプスターJM5010、ジェイエスアール(株)製、固形分10重量%、屈折率1.41、メチルイソブチルケトン溶液、開始剤配合済み)3.0g中に分散させてコーティング溶液を得た。

【0100】(実施例2) アルミナゾル水溶液(商品名アルミナゾル-100、日産化学工業(株)製、固形分10重量%)を乾燥させて得られたゾル粒子10.0gを、ケイ素含有バインダー成分を含有するUV硬化型シリコンハードコート塗料(商品名X-12-2400、信越化学工業(株)製、固形分30重量%、メチルエチルケトン溶液)10.0g中に分散させて、さらに光重合開始剤(商品名イルガキュア184、チバスペシャリティケミカルズ(株)製)0.15gを溶解して、コーティング溶液を得た。

【0101】(実施例3) 鎖状コロイダルシリカ分散液(商品名オルガノシリカゾルIPA-ST-UP、日産化学工業(株)製、固形分10重量%、イソプロピルアルコール溶液)10.0gを、ケイ素含有バインダー成分を含有する実施例2で用いたのと同じUV硬化型シリコンハードコート塗料(商品名X-12-2400)1.0g中に分散させて、さらに実施例2で用いたのと同じ光重合開始剤(商品名イルガキュア184)0.15gを溶解して、コーティング溶液を得た。

【0102】(実施例4) 実施例3で用いたのと同じ鎖状コロイダルシリカ分散液(商品名オルガノシリカゾルIPA-ST-UP)10.0gを、フッ素含有バインダー成分を含有する実施例1で用いたのと同じ溶液(商品名オプスターJM5010)3.0g中に分散させてコーティング溶液を得た。

【0103】(比較例1) フッ素含有バインダー成分を含有する実施例1で用いたのと同じ溶液(商品名オプスターJM5010)を、そのままコーティング溶液として用いた。

【0104】(比較例2) ケイ素含有バインダー成分を含有する実施例2で用いたのと同じUV硬化型シリコンハードコート塗料(商品名X-12-2400)を、そのままコーティング溶液として用いた。

【0105】(比較例3) フッ素含有バインダー成分を含有する実施例1で用いたのと同じ溶液(商品名オプスターJM5010)3.0gに、球状のコロイダルシリカ(商品名オルガノシリカゾルIPA-ST、日産化学工業(株)製、固形分30重量%、イソプロピルアルコール溶液)10.0gを分散させて、コーティング溶液を得た。

【0106】(実施例5: 単層型反射防止膜の作製)

(5-a) 透明ハードコート層の形成

10 片面を易接着性向上処理した88μm厚のPET基材(A-4350、東洋紡(株)製)を用意し、その易接着処理面に以下の組成からなるハードコート用塗工液(1)をバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させて、膜厚10μmの透明ハードコート層を形成し、ハードコート基材5-aを得た。

<ハードコート用塗工液(1)>

・ジベンタエリスリトールペンタアクリレート: 7.0重量部  
20 ・コロイダルシリカ分散液(商品名MEK-ST、日産化学工業(株)製、固形分25重量%): 12重量部  
・光重合開始剤(商品名イルガキュア184; チバスペシャリティケミカルズ(株)製): 0.3重量部  
・メチルイソブチルケトン: 0.3重量部

(5-b) 低屈折率層の形成

実施例1乃至4及び比較例1乃至3のコーティング液を、前記工程で作製したハードコート基材5-aのハードコート層上にバーコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製のHバルブを光源に用いて300mJの照射量で硬化させて、低屈折率層を形成し、反射防止膜5-bを得た。当該低屈折率層の膜厚は、分光光度計(島津製作所(株)製)で反射率を測定した時に550nm付近に最低反射率が来るように設定した。

【0107】(評価方法) 以下に示す各評価を行った。評価結果を第1表に示す。

【0108】(1) 塗膜の屈折率

40 コーティング液をシリコンウエハー上にスピンコーターで塗布し、溶剤を乾燥後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製のHバルブを光源に用いて500mJの照射量で硬化させて、膜厚0.1μmの塗膜を得た。この塗膜の屈折率を、分光エリブソメーター(UVISEL; ジョバンイーボン社製)を用い、ヘリウムイオンレーザー光の波長633nmで測定した。

【0109】(2) 反射率

50 反射防止膜5-bの反射率を、分光光度計(島津製作所(株)製)を用い、入射角7°、反射角7°で測定した時の最低反射率を決定した。

## 【0110】(3) 塗膜硬度

反射防止膜5-bについて、JIS K5600-5-4に基づく鉛筆硬度試験を行い、1Kg荷重で目視により傷が確認できないところを対応する鉛筆の種類で標記した。

## 【0111】(4) 密着性試験

反射防止膜5-bについて、JIS K5600-5-6に基づくクロスカット法によるセロハンテープ剥離試験(クロスカット法)を行い、剥れの有無を確認した。

## 【0112】

## 【表1】

第1表

	屈折率	反射率 (%)	膜硬度	密着性
実施例				
1	1.34	1.0	H	100/100
2	1.36	1.2	2H	100/100
3	1.34	1.0	2H	100/100
4	1.30	0.8	H	100/100
比較例				
1	1.41	1.4	HB	100/100
2	1.46	1.6	H	100/100
3	1.43	1.5	2H	100/100

## 【0113】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物により形成される針状微粒子含有層は、薄膜化したマトリックス内において針状微粒子が積み重なった構造をとり、この針状微粒子の堆積構造によって形成された多数の微細空孔に屈折率1.0の空気が入り込むことにより見かけ上の屈折率が小さくなっている。そして、フッ素及び/又はケイ素を含有する屈折率の低いバインダー成分を用いて形成した薄膜の屈折率を、微細空孔に入り込んだ空気的作用により、見かけ上

さらに小さくしたので、非常に小さい屈折率が得られる。

【0114】従って、上記針状微粒子含有層を何らかの光学機能を付与したい物体又は支持体の表面に直接又は他の層を介して形成すると、当該針状微粒子含有層単独で光学機能を発揮する単層構造の、又は、当該針状微粒子含有層と他の層との相互作用で光学機能を発揮する多層構造の光学機能性膜が得られる。

【0115】また、本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、一般的な塗布法により被塗布面に塗工して光学薄膜を形成することができ、しかも、通常のコーティングスピードで均一に塗布することができ、且つ、比較的急速に乾燥を行っても微細空孔を問題なく形成できるので、光学薄膜の生産性にも優れている。

【0116】そして、本発明に係る光学機能性膜用樹脂組成物は、特に反射防止膜の低屈折率層を形成するのに適しており、優れた反射防止性能を有する反射防止膜が得られ、且つ、反射防止膜の生産性も高い。

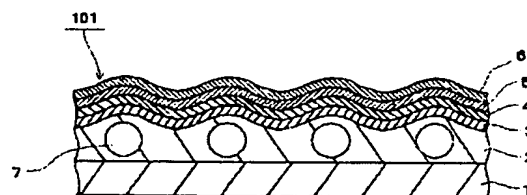
## 【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明に係る反射防止膜の一例について、断面を模式的に示した図である。

## 【符号の説明】

- 101…反射防止膜
- 1…被塗布体
- 2…ハードコート層
- 3…中屈折率層
- 4…高屈折率層
- 5…低屈折率層
- 6…防汚層
- 7…フィラー

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 83/04

G 02 B 5/02

識別記号

F 1

G 02 B 5/02

1/10

シーコード(参考)

C

A

F ターム(参考) 2H042 BA04 BA12 BA15 BA20  
2K009 AA06 AA15 BB02 BB14 BB24  
BB28 CC03 CC06 CC09 CC14  
CC21 CC26 CC42 DD02 DD03  
DD06 EE05  
4F071 AA26 AA67 AB18 AD01 AD02  
AF29 AF30 AF31 AG12 AH12  
AH16 BC01 BC02  
4J002 BD121 BD131 BD141 BG081  
CP031 DE146 FA036 FA066  
FA076 FD20 FD32 GP00